

13.8.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

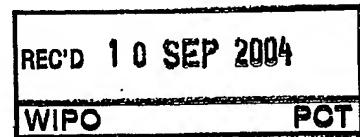
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 7月23日

出願番号
Application Number: 特願2003-278208

[ST. 10/C]: [JP2003-278208]

出願人
Applicant(s): 石原産業株式会社

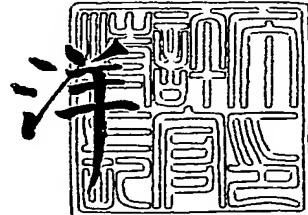


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P2003023
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01B 1/08
【発明者】
【住所又は居所】 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市工場内
【氏名】 千葉 勝一
【発明者】
【住所又は居所】 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社 四日市工場内
【氏名】 安田 雄一
【特許出願人】
【識別番号】 000000354
【住所又は居所】 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目3番15号
【氏名又は名称】 石原産業株式会社
【代表者】 田村 藤夫
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 056823
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

二酸化チタンの表面に、酸化スズおよびリンを含むがアンチモンを実質的に含まない導電層を有し、不純物としての原子価3以下の金属元素の含有量が、下記(1)式で求められる(A)として0.1以下であることを特徴とする導電性粉末。

$$(1) \text{ 式: } (A) = (M_1) \times (4 - n_1) + (M_2) \times (4 - n_2) + (M_3) \times (4 - n_3) + (M_4) \times (4 - n_4) + \cdots + (M_x) \times (4 - n_x)$$

ここで、 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、…、 M_x は、導電性粉末中の酸化スズの S_n に対する原子価3以下の金属元素のそれぞれの原子比であり、 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 、…、 n_x は、 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、…、 M_x の原子比を有する金属元素のそれぞれの価数を示し、 M_x 、 n_x のXは、導電性粉末に含まれる前記金属元素の数を示し、1以上の自然数をとり得る。

【請求項2】

前記導電層を形成する酸化スズが二酸化チタンの表面積1m²当たり、 S_nO_2 として0.03～0.3gの範囲であることを特徴とする請求項1に記載の導電性粉末。

【請求項3】

前記導電層に含まれるリンが酸化スズに対してP/S_n原子比で0.10～0.50の割合であることを特徴とする請求項1に記載の導電性粉末。

【請求項4】

二酸化チタンに含まれる、不純物としての原子価3以下の金属元素の含有量が、下記(2)式で求められる(B)として0.02以下であることを特徴とする請求項1に記載の導電性粉末。

$$(2) \text{ 式: } (B) = (M'_1) \times (4 - n'_1) + (M'_2) \times (4 - n'_2) + (M'_3) \times (4 - n'_3) + (M'_4) \times (4 - n'_4) + \cdots + (M'_Y) \times (4 - n'_Y)$$

ここで、 M'_1 、 M'_2 、 M'_3 、 M'_4 、…、 M'_Y は、二酸化チタンのTiに対する原子価3以下の金属元素のそれぞれの原子比であり、 n'_1 、 n'_2 、 n'_3 、 n'_4 、…、 n'_Y は、 M'_1 、 M'_2 、 M'_3 、 M'_4 、…、 M'_Y の原子比を有する金属元素のそれぞれの価数を示し、 M'_Y 、 n'_Y のYは、二酸化チタンに含まれる前記金属元素の数を示し、1以上の自然数をとり得る。

【請求項5】

二酸化チタンに含まれる、不純物としての原子価3以下の金属元素の含有量が、上記(2)式で求められる(B)として0.02以下である二酸化チタンの水性懸濁液に、スズ化合物およびリン化合物を溶解した酸水溶液とアルカリ水溶液とを該水性懸濁液のpHを2～6の範囲に維持するように加え、次いで、得られた生成物を分別し、750～925℃の温度で焼成して、二酸化チタン表面に酸化スズとリンを含む導電層を形成することを特徴とする導電性粉末の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】導電性粉末およびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、二酸化チタンの表面に酸化スズおよびリンを含み、実質的にアンチモンを含まない導電層を有する導電性粉末およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

二酸化チタンは、ミクロンサイズからナノサイズと幅広く粒子径を制御することができ、その粒子形状は粒状、略球状、球状のほか、針状、紡錘状、板状など種々のものが知られている。たとえば、約0.15～0.25μmの粒子径を有する二酸化チタンは、隠蔽性、着色力に優れ、化学的にも安定であることから、白色顔料として広い分野に使われている。約0.1μm以下の微粒子二酸化チタンは、樹脂に配合すると透明性を示し、紫外線を遮蔽することから、透明顔料として、また、長さ1～10μm、長さ対直径の比（軸比）が3以上の針状形状を有する二酸化チタンは、着色力を弱めた特殊顔料や充填剤として用いられている。

【0003】

このような二酸化チタンの表面に導電層を形成すると、元来絶縁体である二酸化チタンに導電性を施すことができ、ガラス、電子写真用トナーなどのセラミック製品、高分子成形体、高分子フィルムなどのプラスチック製品、電子写真複写紙、静電記録紙などの紙製品等の導電性付与剤あるいは帯電防止剤として使用されている。導電層を形成する基体粒子として二酸化チタンを用いる理由は、所望の導電性を得るために必要な導電性物質の添加量を削減するためのほかに、前記のとおり二酸化チタンには種々の粒子径や粒子形状のものがあり、導電性付与剤の使用場面に応じて二酸化チタンの機能性を適宜選択できるためである。たとえば、白色顔料二酸化チタンを基体粒子として用いると、白色導電性粉末が得られ、微粒子二酸化チタンを基体粒子として用いると、透明導電性粉末が得られ、また、針状二酸化チタンを基体粒子として用いると、その形状異方性を利用して導電性の効率化が図れる。

【0004】

二酸化チタンの表面に形成する導電層としては、従来、アンチモンをドープした酸化スズが優れた導電性を有し、しかも、導電性の経時変化が少ないとことから、幅広く用いられている（たとえば、特許文献1参照）。しかし、近年、アンチモンの毒性が懸念され、アンチモンを用いない導電性粉末の研究が行われ、アンチモンに代えてリンをドープした酸化スズが開発されている（たとえば、特許文献2、3参照）。

【0005】

【特許文献1】特公平6-17231号公報

【特許文献2】特許第3357107号公報

【特許文献3】特許第3365821号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

リンをドープした酸化スズは、毒性上の問題がないものの、二酸化チタン表面上に、良好な導電性を有する層を形成しにくく、リンドープ酸化スズの調製条件によって導電性が大幅に変動し、不安定であることから、改善が求められている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は、リンをドープした酸化スズの導電層を形成する二酸化チタンを見直した結果、従来法で得られる既知の二酸化チタンは、その製造原料、製造途中で添加する添加剤あるいは製造した二酸化チタンの表面処理原料に由来するナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、アルミニウム、ケイ

素、リン、硫黄、ジルコニウム、ニオブ、亜鉛、鉄などの化合物を含有している。そのうち、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、アルミニウム、亜鉛、鉄などの原子価3以下の金属元素の化合物を特定量以上含有した二酸化チタンの表面に導電層を形成しても、原子価3以下の金属元素が焼成によって導電層に拡散して、良好な導電性が得られないこと、それに反して、原子価3以下の金属元素を特定量以下とした二酸化チタンを用いると良好な導電性が得られることを見出した。さらに、リンをドープした酸化スズの導電層を形成する手段として、原子価3以下の金属元素の化合物を特定量以下とした二酸化チタンの水性懸濁液に、スズ化合物およびリン化合物を含む酸水溶液とアルカリ水溶液とを該水性懸濁液のpHを特定の範囲に維持するように加え、次いで、特定の温度で焼成することにより、原子価3以下の金属元素の化合物を所定量以下しか含まない導電性粉末が得られ、このものは良好な導電性が得られることを見出して、本発明を完成した。

【0008】

すなわち、本発明は、(イ)二酸化チタンの表面に、酸化スズおよびリンを含むがアンチモンを実質的に含まない導電層を有し、不純物としての原子価3以下の金属元素の含有量が、下記(1)式で求められる(A)として0.1以下であることを特徴とする導電性粉末である。

(1)式： $(A) = (M_1) \times (4 - n_1) + (M_2) \times (4 - n_2) + (M_3) \times (4 - n_3) + (M_4) \times (4 - n_4) + \dots + (M_x) \times (4 - n_x)$

ここで、 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、…、 M_x は、導電性粉末中の酸化スズのSnに対する原子価3以下の金属元素のそれぞれの原子比であり、 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 、…、 n_x は、 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、…、 M_x の原子比を有する金属元素のそれぞれの価数を示し、 M_x 、 n_x のXは、導電性粉末に含まれる前記金属元素の数を示し、1以上の自然数をとり得る。

また、好ましい態様として、前記導電層を形成する酸化スズが二酸化チタンの表面積1m²当り、SnO₂として0.03～0.3gの範囲であり、あるいは、前記導電層に含まれるリンが酸化スズに対してP/Sn原子比で0.10～0.50の割合である。さらに、二酸化チタンに含まれる、不純物としての原子価3以下の金属元素の含有量が、下記(2)式で求められる(B)として0.02以下であることも好ましい態様である。

(2)式： $(B) = (M'_1) \times (4 - n'_1) + (M'_2) \times (4 - n'_2) + (M'_3) \times (4 - n'_3) + (M'_4) \times (4 - n'_4) + \dots + (M'_Y) \times (4 - n'_Y)$

ここで、 M'_1 、 M'_2 、 M'_3 、 M'_4 、…、 M'_Y は、二酸化チタンのTiに対する原子価3以下の金属元素のそれぞれの原子比であり、 n'_1 、 n'_2 、 n'_3 、 n'_4 、…、 n'_Y は、 M'_1 、 M'_2 、 M'_3 、 M'_4 、…、 M'_Y の原子比を有する金属元素のそれぞれの価数を示し、 M'_Y 、 n'_Y のYは、二酸化チタンに含まれる前記金属元素の数を示し、1以上の自然数をとり得る。

さらに、本発明は、(ロ)二酸化チタンに含まれる、不純物としての原子価3以下の金属元素の含有量が、上記(2)式で求められる(B)として0.02以下である二酸化チタンの水性懸濁液に、スズ化合物およびリン化合物を溶解した酸水溶液とアルカリ水溶液とを該水性懸濁液のpHを2～6の範囲に維持するように加え、次いで、得られた生成物を分別し、750～925℃の温度で焼成して、二酸化チタン表面に酸化スズとリンを含む導電層を形成することを特徴とする導電性粉末の製造方法である。

【発明の効果】

【0009】

本発明は、二酸化チタンの表面に、酸化スズおよびリンを含むがアンチモンを実質的に含まない導電層を有し、不純物としての原子価3以下の金属元素の含有量が、(1)式で求められる(A)として0.1以下であることを特徴とする導電性粉末であり、導電性を阻害する不純物が少ないため、所望の導電性を有するものである。本発明の導電性粉末は、従来の導電性粉末と同じように、ガラスなどのセラミック製品、高分子成形体、高分子フィルムなどのプラスチック製品、電子写真複写紙、静電記録紙などの紙製品等の導電性

付与剤、帯電防止剤あるいは電子写真用トナーの帯電調整剤または感光ドラムの抵抗調整剤などとして用いられ、セラミック製品、プラスチック製品、紙製品等に本発明の導電性粉末を練り込んだり、製品表面あるいは製品原料表面に導電性粉末を含有した塗料を塗布するなどして用いられる。

【0010】

また、本発明は、二酸化チタンに含まれる、不純物としての原子価3以下の金属元素の含有量が、(2)式で求められる(B)として0.02以下である二酸化チタンの水性懸濁液に、スズ化合物およびリン化合物を溶解した酸水溶液とアルカリ水溶液とを該水性懸濁液のpHを2~6の範囲に維持するように加え、次いで、得られた生成物を分別し、750~925℃の温度で焼成して、二酸化チタン表面に酸化スズとリンを含む導電層を形成することを特徴とする導電性粉末の製造方法であり、このような方法とすることにより、その表面に被覆される酸化スズおよびリンを含む導電層を連続した被膜として形成することができ、また、導電性を阻害する不純物の含有量を少なくでき、所望の導電性を有するものを簡便に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の導電性粉末は、二酸化チタンの表面に、酸化スズおよびリンを含む導電層を有し、この導電層中にはアンチモンを実質的に含まず、しかも、導電性粉末中に不純物としての原子価3以下の金属元素が特定量以下であることが重要であり、導電性粉末を9.8MPaの圧力で成型し円柱状圧粉体とした時の粉体抵抗値は、好ましくは $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、最も好ましくは $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものとすることが可能である。

【0012】

本発明において、導電性粉末に含まれる不純物の含有量は、下記(1)式で求められる(A)として換算する。

(1)式: $(A) = (M_1) \times (4 - n_1) + (M_2) \times (4 - n_2) + (M_3) \times (4 - n_3) + (M_4) \times (4 - n_4) + \dots + (M_x) \times (4 - n_x)$

(1)式中、 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、…、 M_x は、たとえば、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、鉄などの、原子価3以下のそれぞれの金属元素の原子比を示し、導電性粉末中の酸化スズの S_n に対するものである。 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 …、 M_x は導電性粉末に含有する不純物である原子価3以下の金属元素の数に応じ、 M_x のXは、1以上の自然数をとり得る。導電性粉末中に、原子価3以下の金属元素が含まれない場合は、 $M_x = 0$ となる。ただし、原子価3以下の金属元素には、酸化スズにドープしない後述するカップリング剤などの焼成後に導電性粉末表面に処理した有機金属化合物を含まない。なお、本発明において、金属元素としては、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウムなどの典型金属元素、鉄などの遷移金属元素のほかに、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン、セレン、テルルなどの類金属元素を含むものとする。また、本発明において、原子比とは、基準とする金属原子の数に対する対象の金属原子の数の比である。

また、(1)式中の n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 、…、 n_x は、 M_1 、 M_2 、 M_3 、 M_4 、…、 M_x の原子比を有する金属元素のそれぞれの価数を示し、 n_x のXは、 M_x のXと同じ数値であり、1以上の自然数をとり得る。ナトリウム、カリウムなどは原子価1、カルシウム、マグネシウム、亜鉛などは原子価2、アルミニウムなどは原子価3である。鉄は原子価2または3である。酸化スズ中のスズの価数4から金属元素の価数nを引いた値を、それぞれの金属元素の含有量に乘じることにより、それぞれの不純物の影響力を算出することができ、その総和(A)を不純物総含有量とする。本発明では、この不純物総含有量(A)が0.1以下であることが重要であり、好ましくは0.07以下、より好ましくは0.06以下、さらに好ましくは0.02以下、最も好ましくは0.001以下である。原子価3以下の金属元素の不純物総含有量が少なくとも前記範囲であれば所望の導電性が得られるが、前記範囲より多すぎると、所望の導電性が得られにくくなる。なお、本

発明においては、金属元素の定量分析は蛍光X線分析法を用い、また、金属元素の価数は、XPS（X線光電子分光）、ESR（電子スピン共鳴）などで調べる。

【0013】

二酸化チタン表面に形成される導電層は、酸化スズを構成する4価のスズイオンの一部が5価のリンイオンによって置換され、酸化スズの中にリンが固溶（ドープ）した構造をとり、実質的にアンチモンは含有されない。導電層中の酸化スズの量は適宜設定することができるが、二酸化チタンの表面積1m²当り、SnO₂として0.03～0.3gの範囲が好ましく、この範囲であれば少なくとも良好な導電性が得られる。一方、この範囲より少なすぎると連続した導電層の形成が困難となりやすく、所望の導電性が得られにくく、また、多すぎると二酸化チタン表面以外に析出しやすく経済的ではなく、また、導電性粉末の白度の低下も起こりやすい。酸化スズの量は0.05～0.2gの範囲がより好ましい。導電層中のリンの量は適宜設定することができるが、酸化スズに対し、P/Sn原子比として0.10～0.50の割合が好ましく、この範囲であれば、少なくとも良好な導電性が得られる。一方、この範囲より少なすぎると所望の導電性が得られにくくなり、また多すぎても導電性が低下しやすい。リンの量は0.13～0.40の割合がより好ましく、0.15～0.30の割合がさらに好ましい。酸化スズとリンを含む導電層は、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、鉄などの原子価3以下の金属元素の含有量が少ないものが好ましい。なお、本発明においては、二酸化チタン、導電性粉末の比表面積はBET法により求めることができる。

【0014】

本発明の導電性粉末において、酸化スズとリンを含む導電層を形成するための二酸化チタンは、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、鉄などの原子価3以下の金属元素の含有量が少ないものが好ましく、二酸化チタンに含まれる不純物としての原子価3以下の金属元素の含有量が、下記(2)式で求められる(B)として0.02以下であることがより好ましい。

(2)式：(B) = (M'1) × (4 - n'1) + (M'2) × (4 - n'2) + (M'3) × (4 - n'3) + (M'4) × (4 - n'4) + … + (M'Y) × (4 - n'Y)

(2)式中、M'1、M'2、M'3、M'4、…、M'Yは、たとえば、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、鉄などの、原子価3以下のそれぞれの金属元素の原子比を示し、二酸化チタンのTiに対するものである。M'1、M'2、M'3、M'4、…、M'Yは二酸化チタンに含有する不純物である原子価3以下の金属元素の数に応じ、M'YのYは、1以上の自然数をとり得る。二酸化チタンに、原子価3以下の金属元素が含まれない場合は、M'Y = 0となる。ただし、原子価3以下の金属元素には、酸化スズにドープしない後述するカップリング剤などの焼成後に導電性粉末表面に処理した有機金属化合物を含まない。n'1、n'2、n'3、n'4、…、n'Yは、M'1、M'2、M'3、M'4、…、M'Yの原子比を有する金属元素のそれぞれの価数を示し、n'YのYは、M'YのYと同じ数値であり、1以上の自然数をとり得る。ナトリウム、カリウムなどは原子価1、カルシウム、マグネシウム、亜鉛などは原子価2、アルミニウムなどは原子価3である。鉄は原子価2または3である。二酸化チタンの表面に被覆処理される酸化スズ中のスズの価数4から金属元素の価数nを引いた値を、それぞれの金属元素の含有量に乘じることにより、それぞれの不純物の影響力を算出することができ、その総和(B)を二酸化チタン中の不純物総含有量とする。本発明では、この不純物総含有量(B)が好ましくは0.02以下、より好ましくは0.015以下、さらに好ましくは0.006以下である。原子価3以下の金属元素の二酸化チタン中の不純物総含有量が少なくとも前記範囲であれば所望の導電性が得られるが、前記範囲より多すぎると、所望の導電性が得られにくくなる。また、原子価4以上の金属元素は、リンが酸化スズにドープされ発生した伝導電子の移動度を低下させるため、二酸化チタンとしては原子価4以上の金属元素の化合物もできる限り含まないのが好ましい。このような金属元素としてはたとえばケイ素、ニオブなどが挙げられる。より具体的には、二酸化チタンとしては、原子価3以下の金属元素および原子価4以上の金属元素を含めた全不

純物含有量が無水酸化物換算で TiO_2 に対して 1.5 重量%以下、好ましくは 1.0 重量%以下、より好ましくは 0.5 重量%以下、さらに好ましくは 0.1 重量%以下、すなわち TiO_2 純度が 98.5 重量%以上、好ましくは 99.0 重量%以上、より好ましくは 99.5 重量%以上、さらに好ましくは 99.9 重量%以上の高品位のものが好適である。

【0015】

本発明で用いる二酸化チタンの粒子形状、粒子径は、導電性粉末の使用場面に応じて適宜選択することができる。粒子形状は、たとえば、粒状、略球状、球状のもの、針状、纖維状、柱状、棒状、紡錘状、板状、その他の類似形状のものをそれぞれ用いることができ、後者の針状形状などの軸比を有するものが導電性の効率化を図りやすいため好ましい。また、粒子径は、粒状、略球状、球状のものでは 0.01~3 μm の平均粒子径を持つものが好ましく、0.03~0.3 μm がより好ましい。一方、針状、纖維状、柱状、棒状、紡錘状などの軸比を有する場合は、長さ 0.05~0.3 μm 、長さ対直径の比（軸比）が 3 以上、好ましくは 10 以上の紡錘状微粒子二酸化チタン、あるいは、長さ 1~10 μm 、長さ対直径の比（軸比）が 3 以上、好ましくは 10 以上の針状、棒状等の二酸化チタンがさらによい。二酸化チタンの粒子形状、粒子径は電子顕微鏡写真より観測され、測定される。本発明で用いる二酸化チタンの結晶系は、ルチル、アナタース、ブルッカイト、無定形のどの結晶系のものでも使用できるが、導電層の主成分である酸化スズと同じ結晶系であるルチル型の二酸化チタンは導電性が発現しやすいため、好ましい。

【0016】

前記の導電性粉末の表面には、樹脂への分散性を改善するなどのために、有機物を付着させてもよい場合がある。有機物としては、たとえば、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤、ジルコネート系カップリング剤、ジルコアルミネート系などのカップリング剤、ポリオール、シロキサンなどが挙げられる。これらの有機物の含有量は、導電性粉末の表面積 1 m^2 に対して、0.0001~0.4 g 程度であり、0.0006~0.2 g 程度がより適当である。

【0017】

本発明の導電性粉末の製造方法においては、二酸化チタンに含まれる、不純物としての原子価 3 以下の金属元素の含有量が、上記 (2) 式で求められる (B) として 0.02 以下、好ましくは 0.015 以下、より好ましくは 0.006 以下である二酸化チタンを用いることが重要である。また、好ましい態様として、原子価 3 以下の金属元素および原子価 4 以上の金属元素を含めた全不純物含有量が無水酸化物換算で TiO_2 に対して 1.5 重量%以下、好ましくは 1.0 重量%以下、より好ましくは 0.5 重量%以下、さらに好ましくは 0.1 重量%以下、すなわち TiO_2 純度が 98.5 重量%以上、好ましくは 99.0 重量%以上、より好ましくは 99.5 重量%以上、さらに好ましくは 99.9 重量%以上の高品位の二酸化チタンを好適に用いることができる。このような二酸化チタンは、塩素法、硫酸法、火炎加水分解法、湿式加水分解法、中和法、ゾルゲル法などの従来の二酸化チタンの製造において、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、鉄などの原子価 3 以下の金属元素、あるいは全不純物を特定量以下しか含有しない製造方法あるいは製造条件を選択することにより製造することができる。また、不純物を特定量以上含む二酸化チタンを製造した後に、不純物含有の二酸化チタンを酸またはアルカリで処理して、あるいは酸処理した後にアルカリ処理したり、アルカリ処理した後に酸処理して、原子価 3 以下の金属元素、あるいは全不純物を上記範囲の量にまで除去することができる。使用する酸としては、塩酸、硫酸、硝酸、フロント酸などの無機酸が適当であり、普通これらの酸の 1~50 重量%水溶液を用いる。アルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの 10~50 重量%水溶液を用いる。酸処理あるいはアルカリ処理は、二酸化チタンを前記酸溶液あるいはアルカリ溶液に投入し、1~3 時間攪拌すればよく、必要に応じて 50~90 ℃に加熱しながら攪拌してもよい。酸あるいはアルカリのそれぞれ単独処理で所望の品位の二酸化チタンが得られるが、望ましくは酸処理とアルカリ処理とを組み合せる方が高品位の二酸化チタンが得られやすい。

【0018】

このような二酸化チタンを水性懸濁液とし、この中にスズ化合物およびリン化合物を加えて二酸化チタンの表面にスズ化合物とリン化合物を付着させる。付着させる方法としては種々の方法があるが、本発明では、スズ化合物およびリン化合物を溶解した酸水溶液とアルカリ水溶液と別々に調製し、それらを、該水性懸濁液のpHを2~6の範囲に維持するように加えることが重要である。水性懸濁液のpHが前記範囲であれば少なくとも良好な導電性が得られるが、この範囲より低すぎても、高すぎてもスズ化合物、リン化合物が二酸化チタン表面に付着しにくく、所望の導電性が得られにくく、不純物としての原子価3以下の金属元素の化合物の含有量が増加してしまう。好ましいpHは2~3の範囲である。水性懸濁液の二酸化チタン濃度は適宜設定することができ、25~300g/1が適当であり、50~200g/1が好ましい。また、水性懸濁液の温度は50~95℃の範囲で行うことができ、60~80℃の範囲が好ましい。

【0019】

スズ化合物として、種々のものを使用し得るが、たとえば塩化第二スズ、塩化第一スズ、スズ酸カリウム、スズ酸ナトリウム、フッ化第一スズ、しゅう酸第一スズなどが挙げられる。また、リン化合物としては、たとえば三塩化リン、オルトリン酸、リン酸水素ナトリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸水素アンモニウム、亜リン酸、亜リン酸二水素ナトリウム、亜リン酸三ナトリウム、五塩化リンなどが挙げられ、これらのうちの一種あるいは二種以上の化合物を使用することができる。このようなスズ化合物、リン化合物を、塩酸、硫酸、硝酸、弗酸などの無機酸、あるいは蟻酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸などの有機酸に溶解して、酸水溶液を調製する。スズ化合物の添加量は、二酸化チタンに対し酸化スズを所定量付着することができる量であればよく、二酸化チタンの表面積1m²当りSnO₂として好ましい範囲は0.03~0.3gに相当する量、より好ましい範囲は0.05~0.2gで被覆するのに必要な量であり、リン化合物の添加量は、酸化スズに対し所定量ドープすることができる量であればよく、P/Sn原子比として好ましくは0.10~0.50の割合となる量、より好ましくは0.13~0.40の割合となる量、さらに好ましくは0.15~0.30の割合でドープするのに必要な量である。酸水溶液中のスズ化合物、リン化合物のそれぞれの濃度は適宜設定することができる。

【0020】

一方、中和剤として使用するアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩やアンモニアなどの少なくとも一種を用いることができる。

【0021】

次に、二酸化チタンの表面にスズ化合物とリン化合物を付着させた生成物を分別し、750~925℃の温度で焼成する。分別は普通濾過し、必要に応じて洗浄して行う。中和剤としてアルカリ金属の水酸化物や炭酸塩を使用する場合は、洗浄不足でアルカリ金属が該生成物に吸着し、残存すると導電性を低下させる原因となるのでアルカリ金属が残存しないように充分な洗浄を行うのが好ましい。分別して得られる生成物は、その後必要に応じて乾燥した後750~925℃、好ましくは800~900℃、さらに好ましくは825~875℃の温度で焼成する。焼成は、酸化雰囲気、還元雰囲気、不活性ガス雰囲気のいずれの雰囲気中でも行うことができるが、空气中で行うのが有利である。従来法では700℃以下の温度で焼成する必要があったが、本発明では、750℃以上、特に800℃以上の高温度にて、被焼成物の粒子の粗大化や焼結を実質的に惹起することなく空气中で焼成でき、それによって十分な導電性を容易に付与し得るというのが大きな特徴である。なお、焼成時間は装置形式、処理量などによって異なり一概に規定できないが1~5時間、好ましくは1~2時間が適当である。焼成後常法に従って粉碎処理を施し、この後必要に応じて粉碎物のpHを調整したり、不純物を除去したりすることもできる。

【0022】

本発明の導電性粉末は、従来の導電性粉末と同じように、ガラスなどのセラミック製品、高分子成形体、高分子フィルムなどのプラスチック製品、電子写真複写紙、静電記録紙

などの紙製品等の導電性付与剤、帯電防止剤、電子写真用トナーの帶電調整剤または感光ドラムの抵抗調整剤などとして用いられ、セラミック製品、プラスチック製品、紙製品等に本発明の導電性粉末を練り込んだり、製品表面あるいは製品原料表面に導電性粉末を含有した塗料を塗布するなどして用いられる。前記のプラスチック製品原料の樹脂としては、その目的、用途などに応じて選択され、特に限定されるものではなく種々の公知のものを使用し得るが、たとえば、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、变成ポリフェニレンオキサイド、变成ポリフェニレンエーテルなどの汎用エンジニアリング・プラスチックス、ポリエーテルサルファン、ポリサルファン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、ポリアリレート、ポリアミドビスマレイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、フッ素樹脂などの特殊エンジニアリング・プラスチックス、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、A S樹脂、A B S樹脂などの熱可塑性汎用樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂などの熱硬化性樹脂を挙げることができる。また、本発明の導電性粉末を含む塗料を調製するための樹脂としては、種々の樹脂を用いることができる。これらのプラスチック製品あるいは導電性塗料に配合する本発明の導電性粉末の配合量は用途に応じて適宜設定することができる。

【実施例】

【0023】

以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

【0024】

実施例1

平均粒径が0.25μmの高品位ルチル型二酸化チタン粉末を用いた。この二酸化チタンは、塩素法で製造したものであり、不純物としての原子価3以下の金属元素は検出限界以下であり、(2)式で求められる(B)は0であった。不純物として原子価3以下の金属元素以外の元素として、 SiO_2 が0.02重量%、 SO_3 が0.02重量%含まれ、 TiO_2 純度は99.96重量%である。B E T法で求めた比表面積は6.6m²/gである。

この高品位ルチル型二酸化チタン粉末100gを水中に投入して濃度100g/1の懸濁液とした。塩酸水溶液を添加して系のpHを2~3に調整し、70℃に加熱した後この中に塩化スズ(SnCl_4)50重量%水溶液173g、85重量%リン酸(H_3PO_4)6.1gおよび12N-塩酸溶液75mlを混合した溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを該懸濁液のpHを2~3に維持するように60分間に亘って並行添加して、二酸化チタン粉末上にリン酸を含有する酸化スズの水和物から成る被膜層を形成させた。なお、この懸濁液の最終pHを2とした。さらに70℃に維持したまま20分間攪拌して熟成させた。

次に、被覆された二酸化チタン粉末を濾過し、濾液の比抵抗が50μSになるまで洗浄した後、120℃で一晩乾燥して被覆された二酸化チタン粉末を回収した。回収された被覆された二酸化チタン粉末を電気炉で850℃にて1時間焼成し、次いでパルペライザーにて粉碎して、本発明の白色導電性粉末(試料A)を得た。

この試料Aに含まれる酸化スズは二酸化チタンの表面積1m²当り SnO_2 として0.076gであり、リンは酸化スズに対してP/Sn原子比で0.17の割合であった。また、この試料Aに含まれる不純物としての原子価3以下の金属元素は検出限界以下であり、(1)式で求められる(A)は0であった。不純物として原子価3以下の金属元素以外の金属元素も検出限界以下であった。

【0025】

実施例2

実施例1において、高品位ルチル型二酸化チタン粉末の代わりに少量のアルミナを含有する平均粒径が0.25μmのルチル型二酸化チタン粉末を用いたこと以外は同様に処理して、本発明の白色導電性粉末(試料B)を得た。

用いた二酸化チタンは、塩素法で製造したものであり、アルミニウムの含有量は二酸化チタンのTiに対する原子比で0.005であり、その他の原子価3以下の金属元素は検出されず、(2)式で求められる(B)は0.005である。また、原子価3以下の金属元素以外の金属元素は検出されず、 TiO_2 純度は99.7重量%であり、BET法で求めた比表面積は $6.8\text{ m}^2/\text{g}$ である。

この試料Bに含まれる酸化スズは二酸化チタンの表面積 1 m^2 当り SnO_2 として0.074gであり、リンは酸化スズに対してP/Sn原子比で0.17の割合であった。また、この試料Bに含まれるアルミニウムのSnに対する原子比は0.019であり、(1)式で表される(A)は0.019であった。

【0026】

実施例3

実施例1において、高品位ルチル型二酸化チタン粉末の代わりに少量のアルミナを含有する平均粒径が $0.25\mu\text{m}$ のルチル型二酸化チタン粉末を用いたこと以外は同様に処理して、本発明の白色導電性粉末(試料C)を得た。

用いた二酸化チタンは、塩素法で製造したものであり、アルミニウムの含有量は二酸化チタンのTiに対する原子比で0.015であり、その他の原子価3以下の金属元素は検出されず、(2)式で求められる(B)は0.015である。また、原子価3以下の金属元素以外の元素として、 P_2O_5 が0.1重量%含まれ、 TiO_2 純度は99.0重量%であり、BET法で求めた比表面積は $7.1\text{ m}^2/\text{g}$ である。

この試料Cに含まれる酸化スズは二酸化チタンの表面積 1 m^2 当り SnO_2 として0.070gであり、リンは酸化スズに対してP/Sn原子比で0.17の割合であった。また、この試料Cに含まれるアルミニウムのSnに対する原子比は0.057であり、その他の原子価3以下の金属元素は検出されず、(1)式で求められる(A)は0.057であった。

【0027】

実施例4

実施例1において、高品位ルチル型二酸化チタン粉末の代わりに下記の高品位の針状酸化チタン粉末を用い、また、塩化スズ($SnCl_4$)50重量%水溶液173gの代わりに307g、85重量%リン酸(H_3PO_4)6.1gの代わりに10.8gをそれぞれ使用したこと以外は同様に処理して、本発明の白色導電性粉末(試料D)を得た。

この試料Dに含まれる酸化スズは二酸化チタンの表面積 1 m^2 当り SnO_2 として0.077gであり、リンは酸化スズに対してP/Sn原子比で0.17の割合であった。また、この試料Dに含まれる原子価3以下の金属元素は検出されず、(1)式で表される(A)は0であった。

なお、実施例4で用いた針状酸化チタン粉末は、特公昭47-44974号明細書に記載の方法に従って製造した。すなわち微粒子含水二酸化チタンを TiO_2 として4重量部、塩化ナトリウム4重量部およびリン酸水素ナトリウム($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$)1重量部を均一に混合してルツボに入れ、電気炉にて825℃で3時間焼成した。その後焼成物を水中に投入して1時間煮沸した後濾過、洗浄して可溶性塩類を除去した。このようにして得られた針状酸化チタンは長さ $3\sim 5\mu\text{m}$ 、直径 $0.05\sim 0.07\mu\text{m}$ のものであり、このものの成分を分析した結果不純物としてナトリウム分を Na_2O として3.8重量%、リン分を P_2O_5 として4.4重量%含み、 TiO_2 純度は91.0重量%であった。なお、微粒子含水二酸化チタンは、 TiO_2 として200g/1の濃度の四塩化チタン水溶液を30℃に保持しながら水酸化ナトリウム水溶液で中和してコロイド状の非晶質水酸化チタンを析出させ、このコロイド状水酸化チタンを70℃で5時間熟成しその後120℃で乾燥して得られたルチル型の微少チタニアである。

次に、前記の針状酸化チタンを水中に投入して水懸濁液とし、この中に水酸化ナトリウム水溶液(200g/1)を添加して系のpHを13.0に調整した。その後90℃に加熱して2時間攪拌してアルカリ処理を行い、次に塩酸水溶液(100g/1)を添加して系のpHを7.0に調整した後濾過し、濾液の比抵抗が $50\mu\text{S}$ になるまで洗浄した。引

続き次のような酸処理をした。

得られた濾過ケーキを再び水中に投入して水懸濁液とした後塩酸水溶液(100g/1)を添加して系のpHを1.0に調整し、90℃に加熱して2時間攪拌後濾過し、濾液の比抵抗が $50\mu S$ になるまで洗浄した。

以上のようにして処理された針状酸化チタンの成分を分析した結果、不純物としての原子価3以下の金属元素は検出限界以下であり、(2)式で求められる(B)は0であった。不純物として原子価3以下の金属元素以外の元素として、 P_2O_5 が0.1重量%含まれ、 TiO_2 純度は99.9重量%である。また、この針状酸化チタンのBET法で求めた比表面積は $11.5\text{m}^2/g$ であった。

【0028】

比較例1

実施例1において、高品位ルチル型二酸化チタン粉末の代わりに平均粒径が $0.25\mu m$ の顔料用のルチル型二酸化チタン粉末を使用したこと以外は同様に処理して、試料Eを得た。

用いた二酸化チタンは、二酸化チタンの Ti に対する原子比で0.034のアルミニウムを含有し、その他の原子価3以下の金属元素は検出されず、(2)式で求められる(B)は0.034である。また、原子価3以下の元素以外の金属元素として、 SiO_2 が0.2重量%、 P_2O_5 が0.1重量%含まれ、 TiO_2 純度は97.6重量%であり、BET法で求めた比表面積は $12.4\text{m}^2/g$ である。

この試料Eに含まれる酸化スズは二酸化チタンの表面積 1m^2 当り SnO_2 として0.040gであり、リンは酸化スズに対してP/Sn原子比で0.17の割合であった。また、この試料Eに含まれるアルミニウムのSnに対する原子比は0.12であり、その他の原子価3以下の金属元素は検出されず、(1)式で表される(A)は0.12であった。

【0029】

比較例2

実施例1において、高品位ルチル型二酸化チタン粉末の代わりに酸化亜鉛を含むルチル型二酸化チタン粉末を用いたこと以外は同様に処理して、試料Fを得た。

用いた二酸化チタンは、硫酸法で製造したものであり、二酸化チタンの Ti に対する原子比で亜鉛が0.007、ナトリウムが0.003、アルミニウムが0.003含まれ、その他の原子価3以下の金属元素は検出されず、(2)式で表される(B)は0.026である。原子価3以下の金属元素以外の元素として、 SiO_2 が0.2重量%、 P_2O_5 が0.2重量%、 Nb_2O_5 が0.2重量%含まれ、 TiO_2 純度は98.4重量%であり、BET法で求めた比表面積は $6.7\text{m}^2/g$ である。

この試料Fに含まれる酸化スズは二酸化チタンの表面積 1m^2 当り SnO_2 として0.075gであり、リンは酸化スズに対してP/Sn原子比で0.17の割合であった。また、酸化スズのSnに対する原子比でこの試料Fに含まれる亜鉛は0.025であり、ナトリウムは0.016であり、アルミニウムは0.01であり、その他の原子価3以下の金属元素は検出されず、(1)式で求められる(A)は0.108であった。

【0030】

試験例1

前記実施例1～4および比較例1、2で得られた導電性粉末についてその粉体抵抗($\Omega \cdot cm$)を次の方法で測定し、第1表の結果を得た。この結果から、不純物としての原子価3以下の金属元素の含有量が、(1)式で求められる(A)として0.1以下であれば、良好な粉体抵抗値が得られることがわかる。また、二酸化チタンに関して、不純物としての原子価3以下の金属元素の含有量が、(2)式で求められる(B)として0.02以下であれば、あるいは、 TiO_2 純度が98.5重量%以上であれば、良好な粉体抵抗値が得られることがわかる。

(粉体抵抗の評価)

試料粉末1gを円柱状筒(内径18mm)を用いて、9.8MPaの圧力で成型して円柱

状圧粉体を得た。その直流抵抗を測定し下記の式から粉体抵抗を算出した。
 粉体抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$) = 測定値 (Ω) × 断面積 (cm^2) / 厚み (cm)

【0031】

【表1】

試料	二酸化チタン		導電性粉末			
	(2) 式 の (B)	TiO ₂ 純度 (%)	SnO ₂ 含有量 *1 (g/m ²)	P/Sn 原子比	(1)式 の (A)	粉体抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
試料A	0.000	99.96	0.076	0.17	0.000	3.1×10^2
試料B	0.005	99.7	0.074	0.17	0.019	1.0×10^3
試料C	0.015	99.0	0.070	0.17	0.057	3.5×10^3
試料D	0.000	99.9	0.077	0.17	0.000	8.3×10^2
試料E	0.034	97.6	0.040	0.17	0.120	2.0×10^5
試料F	0.026	98.4	0.075	0.17	0.108	1.2×10^6

* 1 : 二酸化チタンの表面積 1 m² 当りの SnO₂ 含有量 (g)

【0032】

試験例2

実施例1～4 および比較例2 の導電性粉末各 20 g をアクリル樹脂 (アクリディックA-165-45、固体分45重量%、大日本インキ化学工業製) 30.6 g、トルエン-ブタノール混合溶液 (混合重量比1:1) 16.4 g およびガラスビーズ50 g と混合した後ペイントシェーカー (Red devil社、#5110) に入れて20分間振とうしてそれぞれのミルベースを調製した。次に、各ミルベースにそれぞれの顔料濃度が第2表のものになるように上記アクリル樹脂および上記トルエン-ブタノール混合溶液をそれぞれ所定量加え、攪拌、混合して塗料を調節した。この塗料をアート紙に乾燥膜厚が 2.2 μm となるように塗布し、24時間自然乾燥して試験紙を作成した。TR-8601 (アドバンテスト製、チャンバー: TR-42) またはR-506 (川口電気製作所製、チャンバー: P-611) でこのシートの表面抵抗率を測定して第2表の結果を得た。この結果から、不純物としての原子価3以下の金属元素の含有量が、(1)式で求められる (A) として0.1以下であれば、良好な表面抵抗値を有するものが得られることがわかる。また、二酸化チタンに関して、不純物としての原子価3以下の金属元素の含有量が、(2)式で求められる (B) として0.02以下であれば、あるいは、TiO₂ 純度が98.5重量%以上であれば、良好な表面抵抗値を有するものが得られることがわかる。

【0033】

【表2】

		表面抵抗 (Ω/\square)		
顔料濃度		30 重量%	50 重量%	60 重量%
実施例1	試料A	3.0×10^{11}	1.2×10^9	1.1×10^8
実施例2	試料B	3.2×10^{12}	3.9×10^9	1.2×10^9
実施例3	試料C	4.5×10^{12}	1.2×10^{10}	2.1×10^9
実施例4	試料D	4.8×10^7	5.1×10^7	3.9×10^7
比較例2	試料F	9.0×10^{12}	8.0×10^{11}	8.0×10^{11}

【0034】

酸化スズ含有量の影響を調べるために、実施例1において、塩化スズ(SnCl_4)50重量%水溶液173gの代わりに、104g、260g、346gをそれぞれ用いること以外は同様に処理して、試料G、H、Iを調製した。

なお、これらの試料のリン含有量をP/Sn原子比で0.17とするため、実施例1において用いた、85重量%リン酸(H_3PO_4)6.1gの代わりにそれぞれ3.7g、9.2g、12.2gを使用した。

得られた試料の粉体抵抗を試験例1に従って測定したところ、第3表に示す結果が得られた。また、得られた試料の表面抵抗率を試験例2に従って測定したところ、第4表に示す結果が得られた。これらの結果から、導電層を形成する酸化スズが二酸化チタンの表面積1m²当たり、 SnO_2 として0.03~0.3gの範囲であれば、良好な粉体抵抗値、表面抵抗値が得られることがわかる。

【0035】

【表3】

	SnO_2 含有量*1 (g/m ²)	P/Sn 原子比	粉体抵抗 (Ω・cm)
試料G	0.045	0.17	2.7×10^3
試料A	0.076	0.17	3.1×10^2
試料H	0.113	0.17	1.4×10^2
試料I	0.152	0.17	1.2×10^2

*1：二酸化チタンの表面積1m²当たりの SnO_2 含有量(g)

【0036】

【表4】

	SnO_2 含有量 *1 (g/m ²)	表面抵抗(Ω/□)		
		30重量%	50重量%	60重量%
試料G	0.045	1.9×10^{12}	1.3×10^9	9.0×10^8
試料A	0.076	3.0×10^{11}	1.2×10^9	1.1×10^8

*1：二酸化チタンの表面積1m²当たりの SnO_2 含有量(g)

【0037】

リン含有量の影響を調べるために、実施例1において、リン酸を添加しないこと、85重量%リン酸(H_3PO_4)6.1gの代わりに10.2gをそれぞれ用いること以外は同様に処理して、試料J、Kを調製した。

得られた試料の粉体抵抗を試験例1に従って測定したところ、第5表に示す結果が得られた。これらの結果から、導電層に含まれるリンが酸化スズに対してP/Sn原子比で0.10~0.50の割合であれば、良好な粉体抵抗値が得られることがわかる。

【0038】

【表5】

	P/Sn原子比	粉体抵抗 (Ω・cm)
試料J	0.00	8.2×10^6
試料A	0.17	3.1×10^2
試料K	0.28	1.1×10^3

【0039】

焼成温度の影響を調べるために、実施例1において、850℃での焼成を行わないこと、600℃、700℃、800℃、900℃、950℃、1000℃でそれぞれ焼成すること以外は同様に処理して、試料L、M、N、O、P、Q、Rを調製した。

得られた試料の粉体抵抗を試験例1に従って測定したところ、第6表に示す結果が得られた。この結果から、焼成温度として、750～925℃程度が好ましいことがわかる。

【0040】

【表6】

	焼成温度 (℃)	粉体抵抗 (Ω・cm)
試料L	焼成なし	3.5×10^4
試料M	600	2.2×10^4
試料N	700	2.5×10^4
試料O	800	8.4×10^2
試料A	850	3.1×10^2
試料P	900	3.2×10^3
試料Q	950	1.4×10^6
試料R	1000	2.0×10^6

【書類名】要約書

【要約】

【課題】二酸化チタンの表面に、酸化スズおよびリンを含む導電層を形成した導電性粉末において、導電性を阻害する不純物を抑制して、良好な導電性を有する層を形成し、導電性粉末の調製条件による導電性の変動を防止する。

【解決手段】ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属、アルミニウム、亜鉛、鉄などの原子価3以下の金属元素を特定量以下に抑制した二酸化チタンを用い、その二酸化チタンの水性懸濁液に、スズ化合物およびリン化合物を含む酸水溶液とアルカリ水溶液とを該水性懸濁液のpHを2～6の範囲に維持するように加え、次いで、750～925℃の温度で焼成する。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-278208
受付番号	50301214165
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 7月24日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 7月23日
-------	-------------

特願 2003-278208

出願人履歴情報

識別番号 [000000354]

1. 変更年月日 1993年 6月21日

[変更理由] 住所変更

住所 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
氏名 石原産業株式会社